

Foundry Products Division

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЛИТЕЙНЫХ ЧУГУНОВ

ТЕХНОЛОГИЯ КОНТРОЛЯ НАД ФОРМОЙ ВКЛЮЧЕНИЙ ГРАФИТА



QS-9000 ISO 9001 ISO 14001

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЛИТЕЙНЫХ ЧУГУНОВ

Эта брошюра описывает некоторые условия производства чугунных отливок, которые требуют ввода в расплав модификаторов для гарантированного получения качественных отливок без усадочных дефектов, с необходимыми прочностными свойствами и хорошей механической обрабатываемостью. В статье также описан механизм модифицирования и формирования центров кристаллизации графита в отливке во время её затвердевания.

Аннотация

Предположим, что имеется два чугуна с одинаковым химическим составом. Один чугун был выплавлен и доведен по кремнию в печи, а другой навеской ферросилиция в ковше. Эти чугуны покажут заметные различия в микроструктуре и механических свойствах. Причина этих различий заключается в том, что второй чугун был обработан модификатором, содержащим небольшое количество определенных элементов, формирующих в расплаве центры (зародыши) кристаллизации графита.

Что такое модифицирование литейных чугунов?

Модифицирование означает управление структурой и свойствами литейного чугуна посредством минимизации переохлаждения и увеличения количества центров кристаллизации графита во время затвердевания отливки. Модификатор – это материал, вводимый в жидкий чугун непосредственно перед его разливкой, который обеспечивает наличие в расплаве подходящих фаз для образования графита во время последующего охлаждения. Традиционно, модификаторы производились на основе графита, ферросилиция или силикокальция. Наиболее популярный в настоящее время модификатор – ферросилиций, содержит небольшие количества таких элементов как: Al, Ba, Ca, Sr, PЗМ и Zr.

Цель модифицирования состоит в том, чтобы обеспечить образование достаточного количества центров кристаллизации углерода, чтобы он выкристаллизовался в виде графита, а не карбида железа (цементита FeC). Это достигается исключением возможности переохлаждения ниже температур метастабильной эвтектики, где формируются карбидные (белые) структуры. Сам по себе механизм кристаллизации чугуна склонен к формированию отбеленных структур, а в большинстве случаев отбеленные

структуры в отливках нежелательны. Структуры с отбелом препятствуют механической обработке, вызывают необходимость проведения термической обработки и, как результат, провоцируют несоответствие техническим требованиям, увеличивая производственные затраты и брак.

Графитизирующее модифицирование изменяет структуру отливки, изменяя процесс затвердевания. Анализ процесса кристаллизации доэвтектического серого чугуна (чугуна с углеродным эквивалентом менее 4.3 %) помогает в понимании эффекта модифицирования.

Первая фаза, кристаллизующаяся в доэвтектическом сером чугуне, - это первичный аустенит. Поскольку охлаждение продолжается, оставшийся расплав чугуна насыщается растворившимся углеродом. В конечном итоге эта жидкая фаза достигает эвтектического состава в 4.3 % углеродного эквивалента, при котором в равновесных условиях начинается финальная или эвтектическая кристаллизация. Равновесная кристаллизация, однако, редко происходит в реальных условиях литейных производств. Из-за колебаний химического состава базового чугуна,

температуры заливки, скорости охлаждения отливки, толщин сечений ее стенок и прочих факторов металл охлаждается ниже эвтектической температуры ещё перед началом окончательного затвердевания отливки. Если переохлаждение небольшое, то формируется хлопьевидный графит случайной формы, однородно распределенный в металлической матрице. Он известен как графит типа «А». При увеличении переохлаждения графит будет разветвляться, формируя нежелательные формы. Такие формы известны как графит типа «В» и «D». Дальнейшее увеличение переохлаждения подавит формирование графита и, как результат, формируются «твердые» структуры с карбидами железа.

Роль модификатора заключается в образовании центров кристаллизации графита в расплавленном чугуне, которые способствуют формированию и росту включений графита при очень малой степени переохлаждения чугуна. Это, в свою очередь, будет способствовать формированию графита типа «А» в отливках из СЧ, и большого количества малых по размерам глобул графита в отливках из ВЧ.

1. Структура и фазы в литейных чугунах.

Структура чугуна определяет механические свойства отливки и её склонность к механической обработке. Модифицирование литейных чугунов широко применяется для получения структур пригодных к механической обработке, а зачастую оно просто необходимо для получения заданных свойств отливок, особенно в тонких сечениях.

Возможные трудности с последующей механической обработкой отливок могут быть исключены посредством испытаний по определению оптимальной твердости в сочетании с прочими необходимыми механическими требованиями к отливкам.

На структуру литейного чугуна можно повлиять во время затвердевания или посредством термической обработки отливки, однако, по экономическим соображениям требуемые структуры

должны быть получены во время затвердевания.

Микроструктура чугунной отливки состоит из нескольких фаз, каждая из которых содержит различное количество углерода, железа и других элементов. Таблица 1 показывает химический состав и удельный вес твердых и жидких фаз, которые принимают участие в процессе затвердевания. Когда затвердевание завершается, в структуре отливки можно обнаружить следующие сочетания фаз:

1. Аустенит + Графит => **структура серого чугуна**
2. Аустенит + Графит + Цементит => **структура половинчатого чугуна**
3. Аустенит + Цементит => **структура белого чугуна**

Это показывает, что при затвердевании в структуре образуется как минимум две твердые фазы и аустенит присутствует во всех комбинациях фаз. Поскольку отливка продолжает охлаждаться, аустенит превращается в перлит и/или феррит при более низких температурах (эвтектичное превращение).

Из всех твердых фаз, перечисленных выше, цементит имеет самую высокую твердость (~660 НВ), в то время как графит является относительно мягким материалом с низкой плотностью и может работать как смазка. Поэтому, твердость и механическая обрабатываемость полученной структуры зависят от соотношения количества цементита и графита, а аустенит играет второстепенную роль.

Фаза	Состав (%)		Удельная плотность (г/см ³)
	Fe	C	
Расплав	94.6 – 93.6	3.0 – 4.0	6.9
Аустенит	96.9 – 96.5	0.7 – 1.1	7.8
Цементит	93.3	6.7	7.7
Графит	0.0	100	2.2

Таблица 1. Примерный состав и удельная плотность фаз в процессе кристаллизации литейного чугуна с 2.4 % Si.

2. Стабильность структуры.

Метастабильная «белая» или «половинчатая» структуры могут быть преобразованы в стабильную «серую» посредством отжига, но обратное преобразование невозможно, поскольку стабильная структура обладает самым низким возможным уровнем энергии (при данной температуре и химическом составе). Графит, полученный во время отжига, будет иметь структуру отличную от той, которая формируется во время затвердевания. Цементит, аустенит и жидкий чугун имеют сходную плотность, и все они содержат растворенный углерод (см. Таблицу 1). Поэтому не требуется никакого значительного перераспределения в расположении атомов для образования «белой» структуры, которая будет формироваться во время затвердевания.

Однако, формирование устойчивой, «серой» структуры, содержащей графит, имеет другую природу. Графит, выделяющийся из расплава, представляет собой фактически чистый углерод, и так как он имеет более низкую плотность по

сравнению с другими фазами, требуется значительное перераспределение его атомов для получения устойчивой структуры. Поэтому, медленная скорость кристаллизации расплава наиболее предпочтительна для получения «серой» структуры отливок.

Во время затвердевания наиболее вероятно кристаллизация цементита, требующая меньшего перераспределения атомов, по сравнению с графитом. Это можно продемонстрировать, исследуя стандартный клин на отбел. Узкая часть клина затвердевает при большей скорости охлаждения, чем более толстая его часть в основании. Она покажет «белую» структуру, в то время как область медленного охлаждения в основании клина покажет «серую» структуру (см. Рис. 1). Следовательно, малая скорость затвердевания (малая скорость охлаждения) и малая степень переохлаждения способствуют формированию «серой» структуры с хорошими показателями механической

обрабатываемости и препятствуют формированию твердой, «белой» структуры.

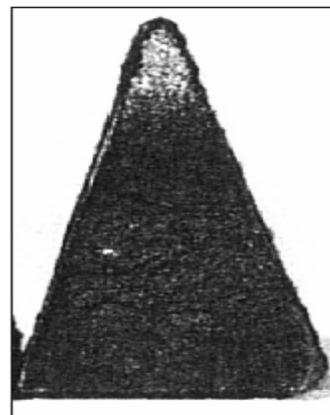


Рисунок 1. Клин на отбел: быстро затвердевающая «белая» верхушка и медленно охлаждающее «серое» основание.

3. Влияние химического состава на литую структуру отливок.

В составе чугуна, графитизирующие элементы будут способствовать связям углерод–углерод для формирования графита в структуре, тогда как карбид стабилизирующие элементы будут способствовать связям углерод–железо, формируя в структуре цементит. В Таблице 2 представлен список некоторых из таких стабилизирующих элементов.

В качестве примера: в ковких чугунах необходимость получения белой структуры требует более низкого содержания кремния, чем в сером чугуне. Также хром, как карбид стабилизирующий элемент, должен содержаться в малых количествах для получения структур,

содержащих графит, во время последующей термообработки. В обычной металлозавалке сталь и чугун могут являться гетерогенными материалами (особенно при поставках из разных источников), содержащими Cr, Cu, Sn, Sb, V, Mo, Ti, и т.д. Синтетический чугун, произведенный на базе стального

лома, также может по-разному откликаться на модифицирование из-за колебания содержания примесных элементов. Наиболее восприимчивый к модифицированию чугун можно получить, используя в завалке разумное количество передельного или литейного чугуна, изготовленных из руды, ввиду низкого содержания в них примесных, карбид стабилизирующих элементов. Контроль за содержанием примесных элементов существенно помогает получать качественные, «серые» структуры чугуна непосредственно после заливки и избегать других нежелательных эффектов, провоцируемых наличием примесных элементов.

Графитизирующие элементы	Карбид стабилизирующие элементы
Кремний	Ванадий
Фосфор	Хром
Алюминий	Марганец
Никель	Молибден
Кобальт	Вольфрам
Медь	Азот
Кальций	Магний
Барий	РЗМ
Стронций	

Таблица 2. Графитизирующие и карбид стабилизирующие элементы.

4. Влияние центров кристаллизации графита на кристаллизующуюся структуру.

После изучения кристаллизации эвтектических литейных чугунов на клиньях для определения отбела было установлено поэтапное продвижение фронта затвердевания. Преобразование жидкое-твердое не происходит мгновенно и равномерно по всему сечению отливки. Начальное затвердевание происходит на поверхностях различных центров кристаллизации и по прошествии некоторого времени формируется поверхность «твердая/жидкая фаза». Прочие изолированные центры кристаллизации активны в ещё оставшемся расплаве, и они начинают способствовать формированию твердой фазы (см. Рис. 2). Эти изолированные области называются эвтектическими ячейками.

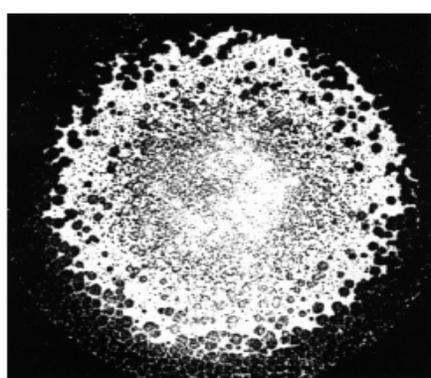


Рисунок 2. Кристаллизация доэвтектического чугуна².

В конечном счете, ячейки растут за счет жидкой фазы, формируя твердую структуру отливки. Каждая эвтектическая ячейка состоит из графита и аустенита с графитом в качестве первичной фазы. Кристаллизация первичного графита инициируется равномерно распределенными в расплаве центрами кристаллизации, называемыми ядрами (зародышами кристаллизации). Эти ядра являются самыми благоприятными участками для осаждения на них атомов

углерода, и, в дальнейшем, кристаллизация графита и аустенита продолжается на уже сформировавшихся включениях графита. Морфология этих ячеек в сером чугуне значительно отличается от ячеек в высокопрочном чугуне, как это показано на Рисунке 3.

поскольку аустенит заполняет места между пластинками.
- Высокопрочный чугун: глобуль графита формируется первым и окружается аустенитом на более поздней стадии.

В эвтектическом высокопрочном чугуне, количество глобулярного графита фактически идентично количеству эвтектических ячеек. Описанный механизм относится к эвтектическому затвердеванию и не находится под влиянием присутствующего первичного графита (Kish graphite) или дендритов аустенита.

Состав ядер зародышей графита легче исследовать в высокопрочном чугуне, чем в сером, так как центр включения графита сферической формы в нем обнаружить проще. Измерения показали, что ядра имеют размеры 0.5 - 2.0 мкм в диаметре, и состоят, в основном, из сульфидов и силикатов магния¹. Подобное исследование состава ядер (центров кристаллизации) в сером чугуне более проблематично, поскольку точно определить исходное ядро пластинчатого графита неправильной формы в пределах эвтектической ячейки гораздо труднее.

- Серый чугун: пластинка графита начинает расти из общего центра и остается в контакте с расплавом,

Рисунок 3. Эвтектические ячейки пластинчатого и глобулярного графита.



5. Необходимые условия для успешного модифицирования.

5.1 Количество центров кристаллизации графита

Примерно 2.4 % вес. графита и 97.6 % вес. аустенита формируются во время эвтектической кристаллизации (высокопрочного) литейного чугуна, что соответствует приблизительно 8 % объемных графита и 92 % объемных аустенита. Средний диаметр глобулей графита, обычно, составляет 10 – 80 мкм, хотя возможны колебания размеров в меньшую и большую сторону. Это приводит к формированию приблизительно от 3 000 до 30 000 включений глобулярного графита на 1 мм³, в зависимости от толщины сечения, т.е. скорости охлаждения отливки. Общее количество возможных зародышей для формирования включений графита будет, по меньшей мере, на один порядок больше, чем количество образовавшихся глобулей. Это означает, что количество неметаллических включений или возможных зародышей для кристаллизации графита составляет как минимум 100 000 на 1 мм³ и что только малое их число фактически способствует образованию зародышей графита в процессе кристаллизации¹⁾. В Табл. 3 даны примеры удельной концентрации и среднего размера частиц для центров кристаллизации и глобулей графита в высокопрочном чугуне при различных условиях графитизирующего модифицирования.

Из таблицы видно, что собственно модификатор не влияет на количество и средний размер центров кристаллизации графита. Однако, свойства включений глобулярного графита, образовавшихся после кристаллизации, напрямую зависят от типа используемого модификатора. Обсуждение данных выводов приводится ниже.

Расчеты, использованные для получения показателей, приведенных в Табл. 3, содержат ряд определенных допущений, но можно с уверенностью сказать, что:

- количество центров кристаллизации графита в расплаве крайне высоко, и примерно на один порядок выше, чем фактическое количество образовавшихся включений глобулярного графита;

- предрасположенность включений к способствованию процессу кристаллизации графита в значительной степени зависит от того, модифицирован чугун или нет.

Для начала процесса формирования зародышей графита требуется определенная степень переохлаждения расплава в процессе его кристаллизации. Но так как различные неметаллические включения начинают работать как центры кристаллизации включений графита при различных степенях переохлаждения, необходимо, чтобы в расплаве присутствовало большое количества таких включений, которые способны начать процесс формирования графита при очень незначительной степени переохлаждения. Это достигается вводом модификатора в расплав непосредственно перед его разливкой в формы.

5.2 Составляющие модификатора.

Большинство модифицирующих материалов являются так называемыми «носителями», содержащими небольшие количества важных элементов («графитизаторов»), которые формируют в расплаве частицы – центры кристаллизации графита. Эти частицы, в свою очередь, инициируют кристаллизацию графита. Носитель

(например, сплав кремния и железа – ферросилиций) должен обладать следующими характеристиками:

- обеспечивать быстрое и равномерное усвоение и распределение графитизатора в расплаве
- иметь состав, совместимый с составом расплава
- формировать сплав графитизатор – носитель
- быть рентабельным, т.е. обеспечивать экономический эффект при данной собственной цене

Попытки использовать чистый ферросилиций (без примесей Са, Al и пр.) в качестве модификатора показали^{1,3,4)}, что он не оказывает какого-либо воздействия на формирование центров кристаллизации графита, как показано в Табл. 3. Необходимо наличие ограниченного количества графитизаторов (например, Са, Sr, Ва или Al), особенно, если данные элементы вводятся в расплав обрабатываемого чугуна в виде сплава с носителем. В то же время, графитизаторы должны обладать ограниченной растворимостью в чугуне и образовывать стабильные соединения с другими элементами, формируя неметаллические включения – центры кристаллизации графита (например, сера и кислород). Хорошего модифицирующего эффекта можно достичь, если ферросилиций содержит незначительное, но тщательно контролируемое количество кальция, стронция или бария – от 0,6 до 2,0 %.

№	Модификатор	ЦЕНТРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ			ВКЛЮЧЕНИЯ ГРАФИТА		
		N _N мм ³	D _N μм	V _N	N _G мм ³	D _G μм	V _G %
1	Foundrisil®	2,1x10 ⁵	1,1	5,4x10 ⁻⁴	1,8x10 ⁴	20,6	11
2	Superseed®	1,1x10 ⁵	1,1	3,3x10 ⁻⁴	1,7x10 ⁴	23,3	10
3	Чистый FeSi	1,9x10 ⁵	1,0	1,9x10 ⁻⁴	0,3x10 ⁴	18,2	1
4	Модификатор не используется	1,1x10 ⁵	1,0	2,3x10 ⁻⁴	0,3x10 ⁴	17,8	3

Где, N_N - удельная концентрация ядер (шт. на мм³),
D_N - средний диаметр ядер (μм),
V_N - объемная доля ядер (%)
N_G - удельная концентрация включений графита (шт. на мм³),
D_G - средний диаметр включений графита (μм),
V_G - объемная доля включений графита (%)

Таблица 3. Примеры удельной концентрации центров кристаллизации и включений графита, их средний диаметр (в микронах) и объемная доля (в процентах) в отливках из высокопрочного чугуна, модифицированного различными модификаторами¹⁾.

5.3 Состав центров кристаллизации графита.

Результаты лабораторных исследований, приведенные ниже, объясняют роль кальция в ферросилиции, когда он действует как графитизатор. Кальций встречается в ферросилиции в виде силицида (CaSi_2). Кальций практически не растворяется в жидком чугуна и вступает во взаимодействие с компонентами расплава, формируя сульфиды и оксиды.

Включения в чугуна, модифицированном магнием, в основном содержат магний, кальций, серу, кремний и кислород. Это основные продукты реакции при обработке расплава магнием. Включения состоят из сульфидного ядра и внешней, многогранной, силикатной оболочки. Сульфидное ядро содержит MgS и CaS , в то время как внешняя оболочка состоит из сложных магниевых силикатов (например, $\text{MgO} \times \text{SiO}_2$, $2\text{MgO} \times \text{SiO}_2$). Эти фазы не будут функционировать как потенциальные центры кристаллизации графита из-за значительного межфазного

(частица–графит) энергетического барьера. Межфазный энергетический барьер является регулирующим фактором при гетерогенном образовании зародышей.

После вторичного графитизирующего модифицирования с использованием Ca – содержащего ферросилиция на поверхности оксидных включений, образовавшихся во время сфероидизирующей обработки магнием, формируются шестиугольные силикатные фазы типа $\text{CaO} \times \text{SiO}_2$ и $\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$. Эти силикаты являются очень благоприятными центрами для формирования на них включений графита в процессе кристаллизации расплава благодаря их шестиугольной кристаллической структуре, которая хорошо соотносится с кристаллической решеткой графита (т.е. энергетический барьер низок). На рис. 4 показано типичное включение в высокопрочном чугуна, образовавшееся после сфероидизирующей обработки расплава магнием, а на рис. 5 дано схематическое

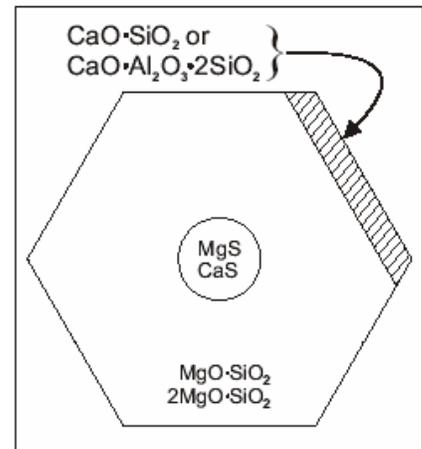


Рисунок 5. Схематическое изображение включения после вторичного графитизирующего модифицирования с использованием Ca -содержащего ферросилиция. Поверхностный слой силиката кальция является эффективной фазой для кристаллизации графита¹.

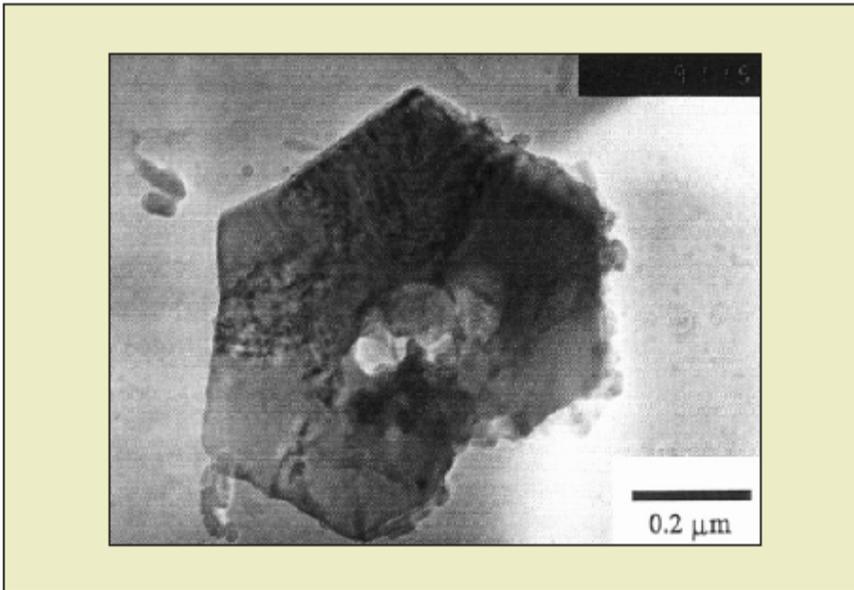


Рисунок 4. Микроснимок двойного сульфидно-оксидного включения в ВЧ, сделанный на ТЭМ (трансмиссионном электронном микроскопе)¹.

изображение структуры включения после вторичного графитизирующего модифицирования. Поверхностный слой содержит шестиугольные силикаты кальция, сформировавшиеся после ввода графитизирующего модификатора, тогда как остальная часть включения является продуктом сфероидизирующей обработки. Следовательно, модифицирование не увеличивает общее количество центров кристаллизации графита в расплаве, но значительно изменяет поверхность уже существующих включений, являющихся продуктом сфероидизирующей обработки. Это объясняет, почему удельная плотность частиц в расплавах модифицированного и немодифицированного высокопрочного чугуна одинакова (см. Табл. 3), а конечное количество включений глобулярного графита различно, из-за степени модификации поверхности включений.

При модифицировании с использованием Sr – или Ba -содержащего ферросилиция также формируются шестиугольные силикаты, эквивалентные силикатам кальция ($\text{CaO} \times \text{SiO}_2$ и $\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$), например: $\text{SrO} \times \text{SiO}_2$, $\text{SrO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$, $\text{BaO} \times \text{SiO}_2$ и $\text{BaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$.

5.4 Химический состав модификаторов.

Чтобы ферросплав считался качественным и однородным по составу модификатором, химический состав и достоверность анализа от партии к партии должны быть постоянными. Многие технологи литейного производства настаивают на контроле кремния и фосфора в передельных чугунах, но уделяют недостаточно внимания составу модификатора. В предыдущем параграфе довольно четко обозначено, что специальные элементы в ферросплавах, а не основные (обычно, кремний), играют важную роль в оценке эффективности

Модификаторы	%Si	%Ca	%Ba	%Sr	%Zr	%RE	%Al
Superseed® 75	73-78	0.1 max		0.6-1.0			0.5 max
Superseed® Extra	73-78	0.1 max		0.6-1.0	1.0-1.5		0.5 max
Ultraseed® *	70-76	0.75-1.25				1.5-2.0	0.75-1.25
Foundrisil®	73-78	0.75-1.25	0.75-1.25				0.75-1.25
Barinoc®	72-78	1.0-2.0	2.0-3.0				1.5 max
Zircinoc®	73-78	2.0-2.5			1.3-1.8		1.0-1.5
Reseed®	72-78	0.5-1.0				1.5-2.0	0.5-1.25
Alinoc®	70-75	0.5-1.5					3.5-4.5

* РЗМ представлены церием, общее содержание серы и кислорода в этом модификаторе менее 1 %.

Таблица 4. Модификаторы производства компании «Elket ASA».

модификатора. Все модификаторы компании «Elkem ASA» выплавляются в соответствии со специальными техническими требованиями и, за исключением модификатора Ultraseed®, не требуют механического перемешивания расплава при их вводе. Состав, гарантированный техническими условиями, обеспечивает стабильные свойства модификатора от партии к партии.

Модификаторы, представленные в Таблице 4, различаются по химическому составу, цене и технологии модифицирования. Специалисты компании «Elkem ASA» могут предоставить подробную информацию о каждом модификаторе и его индивидуальных особенностях, а также рекомендации по выбору оптимального состава базового чугуна для конкретных условий любого литейного производства.

5.5 Технология ввода модификаторов.

Контроль качества и химического состава модификатора не гарантирует успешных результатов модифицирования. Не меньшее внимание следует уделять и технологии ввода модификатора. При модифицировании в ковше рекомендуется непрерывный ввод модификатора в струю металла таким образом, чтобы высокая турбулентность потока металла способствовала быстрому и однородному распределению модификатора в расплаве. Модифицирование в струе металла может применяться в сочетании с автоматической заливкой с использованием вышеуказанных модификаторов более тонких фракций и при меньшей величине навески. Подобным образом можно преодолеть эффект «старения» модифицирующего воздействия на расплав путем уменьшения временного интервала между

модифицированием расплава и его кристаллизацией, поместив литые вставки модификатора в литниковую систему или чашу. Взаимодействие модификатора с жидким чугуном происходит в форме, и этот процесс известен как внутриформенное модифицирование.

«Старение» модификатора – это уменьшение его модифицирующего воздействия с увеличением времени, необходимого для разливки уже модифицированного чугуна. При использовании модификаторов компании «Elkem ASA» даже по прошествии 10 минут модифицирующий эффект обработанного металла находился на удовлетворительном уровне. Модифицирование в ковше было признано успешным, а так как ковш не простаивал лишнее время перед заливкой, и необходимость во внутриформенном модифицировании отпала.

6. Контроль за процессом графитизирующего модифицирования.

Несмотря на то, что центры кристаллизации не могут быть напрямую исследованы при температурах кристаллизации, они оказывают влияние на некоторые другие характеристики чугуна, которые можно измерить:

- фиксируя кривую охлаждения
- измеряя глубину отбела на клиновидных пробах
- подсчитывая количество эвтектических зерен
- подсчитывая количество глобул графита.

6.1 Кривые охлаждения.

Кривые охлаждения фиксируют увеличение или падение температуры во времени как функций энергетических изменений в системе. Отклонения от нормального охлаждения свидетельствуют о наличии источника тепла, такого как тепло кристаллизации, освобождающееся при образовании фаз. Расположение точек роста температур на кривой охлаждения в форме буквы S в интервале эвтектической кристаллизации обозначает склонность расплава к образованию «серой» или «белой» структуры. Большое количество центров кристаллизации обеспечивают более высокую температуру «остановки» на кривой охлаждения, в результате чего уменьшается риск образования карбидов. Напротив, когда точка роста температуры находится на нижнем участке кривой, появляется склонность к формированию цементита вместо графита, что способствует получению «белой» структуры. Повышенная скорость охлаждения, которую можно наблюдать в тонких сечениях отливок, увеличивает степень переохлаждения, которое должно быть уравновешено увеличением количества активных центров кристаллизации, чтобы избежать образования белого чугуна. В системе

железо – углерод температурный интервал между «серой» кристаллизацией и переохлаждением, достаточным для формирования «белой» структуры, составляет только 7°C. На рис. 6 кривая охлаждения немодифицированного базового расплава сравнивается с кривой расплава, модифицированного навеской модификатора в 0,25 % вес. Немодифицированный расплав демонстрирует инверсию температуры при

1145 °C, тогда как модифицированный – при 1162°C. Это значит, что расплав (а) охлаждается на 20°C, а модифицированный (b) – на 3°C, что обеспечивает «белую» или «серую» кристаллизацию соответственно.

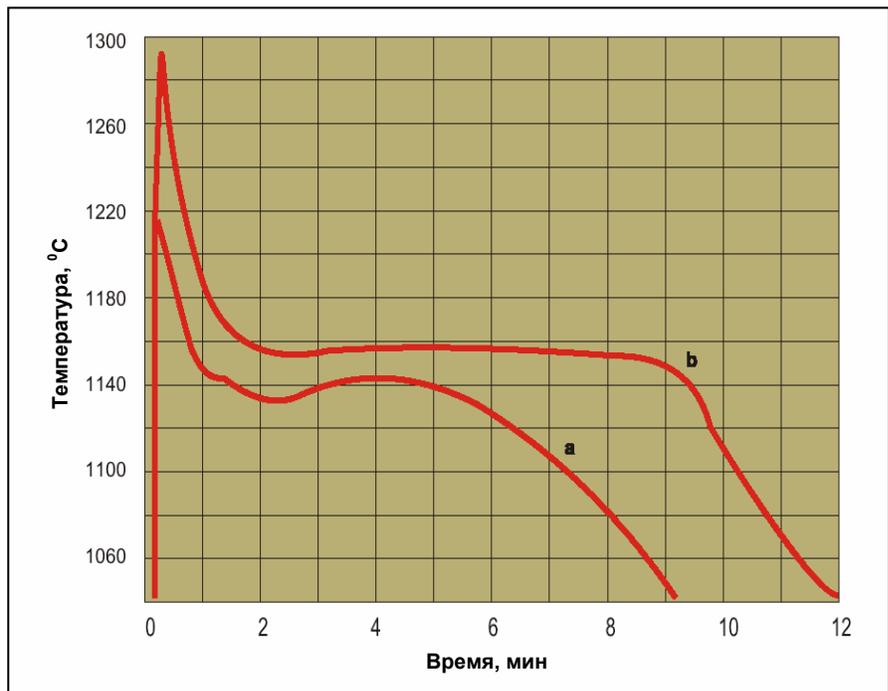


Рисунок 6. Кривые кристаллизации (a) немодифицированного высокопрочного чугуна и (в) модифицированного высокопрочного чугуна (сечение 30 мм).

6.2 Клиновидная проба на отбел.

Исследование клиновидных образцов на отбел является традиционным методом определения склонности расплава к «серой» и «белой» кристаллизации. Чем больше зона белого чугуна, тем меньше включений способствовало началу «серой» кристаллизации. На рис. 7 показаны клиновидные пробы с литейного предприятия, отобранные при работе в течение двух недель с немодифицированным ваграночным чугуном, имевшие, в среднем, 11,2 мм отбела. После модифицирования навеской в 0,2 % обычного FeSi (85 % Si) средняя глубина отбела уменьшилась; при использовании навески 0,125 % модификатора семейства Superseed® глубина отбела уменьшилась еще больше.

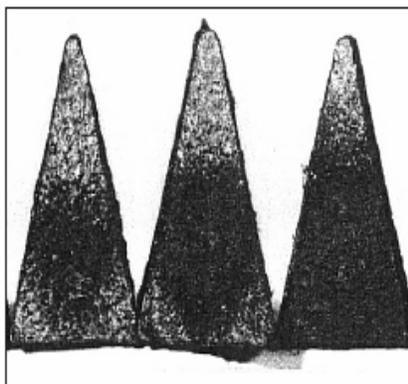


Рисунок 7. Серый чугун, выплавленный в вагранке (2.6X); немодифицированный (слева), модифицированный 0,2 %вес FeSi 85% (в центре) и модифицированный 0,125 %вес Superseed (справа).

6.3 Количество эвтектических ячеек

Количество эвтектических ячеек в сером чугуне можно определить на травленых образцах. При обработке расплава эффективным модификатором образуется большое число активных центров кристаллизации, способствующих кристаллизации на них графита при низких степенях переохлаждения в процессе кристаллизации расплава. Данный факт наблюдается в виде значительного количества эвтектических ячеек в сером чугуне и глобулярного графита в высокопрочном чугуне. В Табл. 5 показаны результаты подсчета эвтектических ячеек после модифицирования. При увеличении навески модификатора в базовый чугун количество эвтектических ячеек возрастает.

Навеска модификатора, %	Состав (%)*		Количество эвтектических ячеек
	C	Si	
0	3,13-3,25	1,69-1,76	750-1000
0,1	3,21-3,24	1,81-1,83	1000-1550
0,2	3,23-3,25	1,80-1,83	1550-1950
0,4	3,17-3,18	1,91-1,94	1950-2300

*0,51-0,55 % Mn; 0,10-0,11% S; 0,10-0,11% P

Таблица 5. Количество эвтектических ячеек (круглый стержень 30мм).

7. «Старение» модифицирующего эффекта.

7.1 Основные положения

Модифицирующий эффект максимален непосредственно сразу после ввода модификатора. Скорость «старения» модифицирующего эффекта, зависящая от составов модификатора и базового чугуна, может быть очень высокой, и большая часть эффекта от модифицирования может быть потеряна в первые несколько минут после ввода модификатора. Основные результаты «старения»:

- 1) оно является причиной увеличения степени переохлаждения расплава, которое возникает в процессе эвтектической кристаллизации и ведет к увеличению склонности к появлению отбела в сером и высокопрочном чугуне, особенно в тонких сечениях;
- 2) уменьшает количество глобулярного графита, сформировавшегося в высокопрочном чугуне, и является причиной ухудшения его формы, а ухудшение формы включений графита влияет на механические свойства отливок;
- 3) уменьшается количество эвтектических ячеек, образующихся в чугуне с пластинчатым графитом, что

приводит к менее однородному распределению графита в отливках и снижению их механических свойств.

В настоящее время известно несколько фактов, связанных с эффектом «старения» модифицирующего воздействия на расплав и имеющих практическое значение:

- 1) все модификаторы для чугуна/стали подвержены эффекту «старения»;
- 2) «старение» начинается с первой же минуты после модифицирования. После ввода модификатора в расплав, для достижения максимального модифицирующего эффекта, металл необходимо разливать по формам как можно быстрее;
- 3) у некоторых модификаторов эффект «старения» наступает медленнее, чем у других;
- 4) модифицирующий эффект меняется в соответствии с составом модификатора. Литейным компаниям рекомендуется проводить испытания, чтобы определить, какой модификатор лучше всего подходит для их конкретных условий производства.

7.2 Агломерация включений.

Хорошо известно, что образование зародыша графита происходит из-за наличия в расплаве неметаллических включений. Во временном интервале между модифицированием и кристаллизацией обработанного чугуна происходит значительное укрупнение этих включений. Подобная агломерация включений приводит к уменьшению их количества в расплаве и, следовательно, к уменьшению количества образующихся включений графита.

Следовательно, «старение» модифицирующего эффекта можно объяснить агломерацией потенциальных центров кристаллизации графита с течением временем. Из-за агломерации включений общее количество сформировавшихся потенциальных центров кристаллизации графита в процессе кристаллизации расплава уменьшается. На рис. 8 показан график изменения количества включений в литейном чугуне как функция времени выдержки расплава после модифицирования. Форма кривой хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями эффекта «старения».

7.3 Эффективность различных модификаторов.

Модификаторы утрачивают свою способность снижать отбел и формировать зародыши кристаллизации графита, если модифицированный металл длительное время выдерживается перед заливкой. Однако, разные модификаторы обладают различными характеристиками в части эффекта «старения». Ва-содержащий модификатор Foundrisil®, например, формирует значительное количество зародышей кристаллизации в течение относительно большого периода выдержки, что делает его превосходным модификатором для ковшевого модифицирования. Foundrisil® эффективно снижает отбел в высокопрочном чугуна, а также в сером чугуне с низким и высоким содержанием серы. Другим эффективным материалом, относительно долго сохраняющим модифицирующее воздействие, являются Sr-содержащие модификаторы семейства Superseed®. На рис. 9 представлены характеристики «старения» модифицирующего эффекта для различных модификаторов.

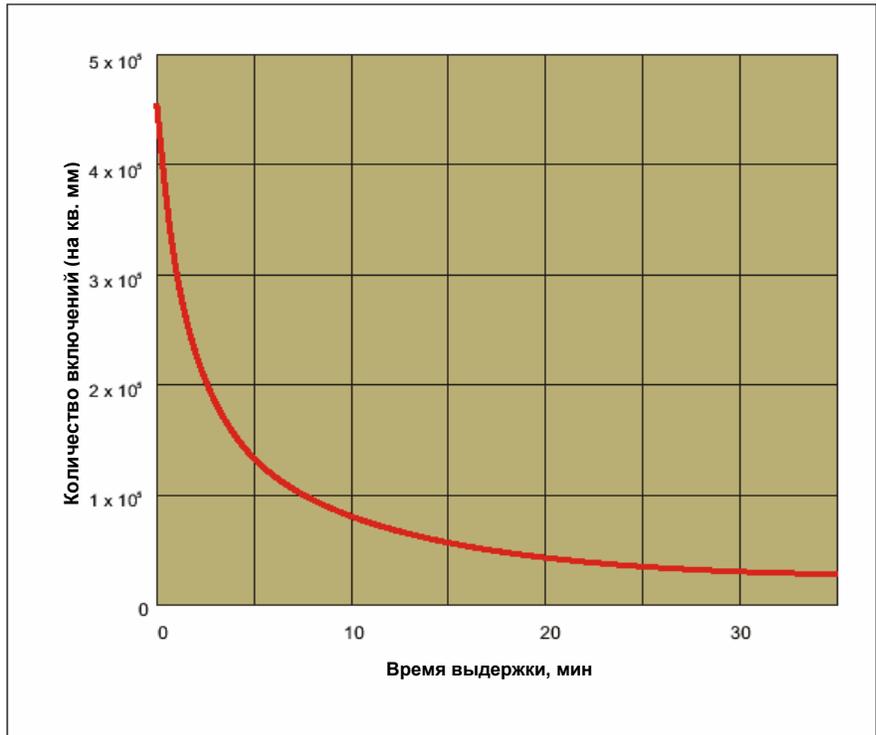


Рисунок 8. Агломерация включений в жидком чугуне во время выдержки.

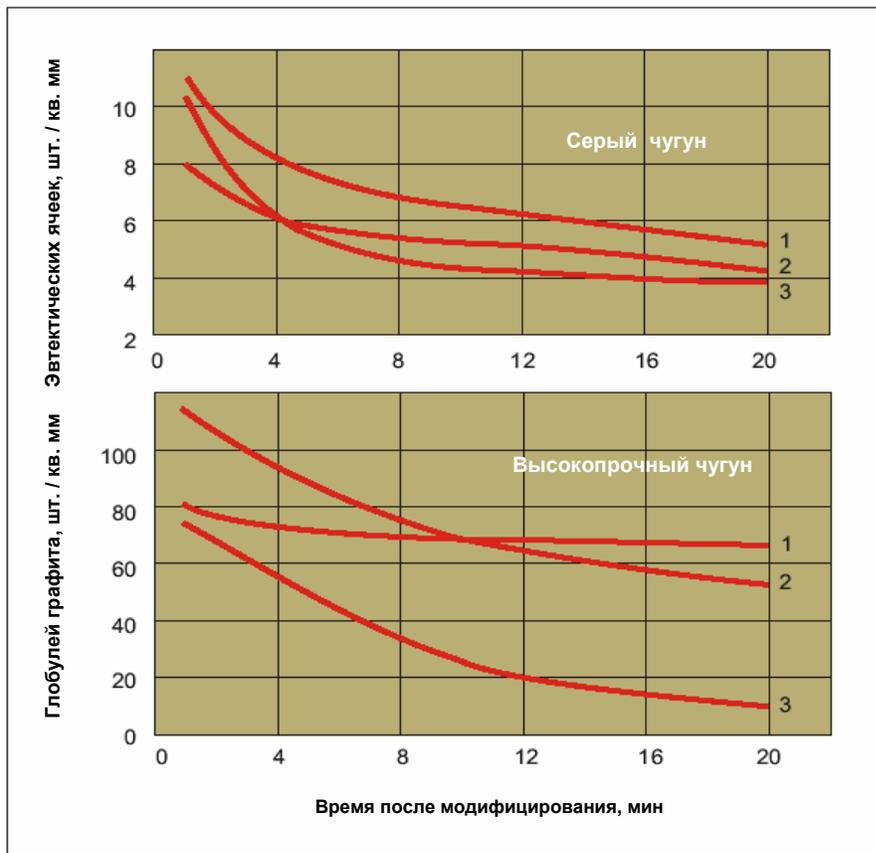


Рисунок 9. Характеристики старения различных модификаторов для литейного чугуна. 1. Foundrisil®; 2. Superseed®; 3. Ферросилиций.

8. Графитизирующее модифицирование и свойства литейных чугунов.

8.1 Влияние модифицирования на прочность.

Модифицирование увеличивает количество эвтектических ячеек (или глобулей графита в ВЧ), что ведет к образованию более благоприятной, измельченной структуры отливок и, что особенно важно, к увеличению предела прочности на разрыв доэвтектических чугунов. На рис. 10 показано повышение предела прочности на разрыв при использовании качественных модификаторов.

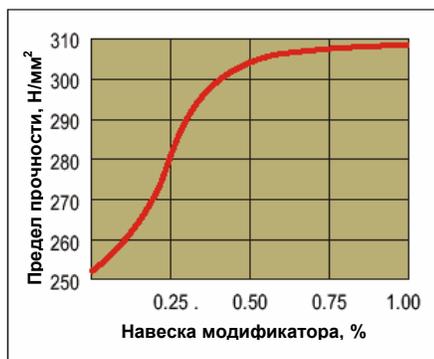


Рисунок 10. Увеличение навески модификатора улучшает прочность на разрыв. Конечный состав металла пробных плавок после модифицирования идентичен.

Рисунок 11. Чувствительность сечения по твердости (по Бринеллю) можно уменьшить с помощью модификатора (частично переведено с твердости по Роквеллу – шкала В* и С**).

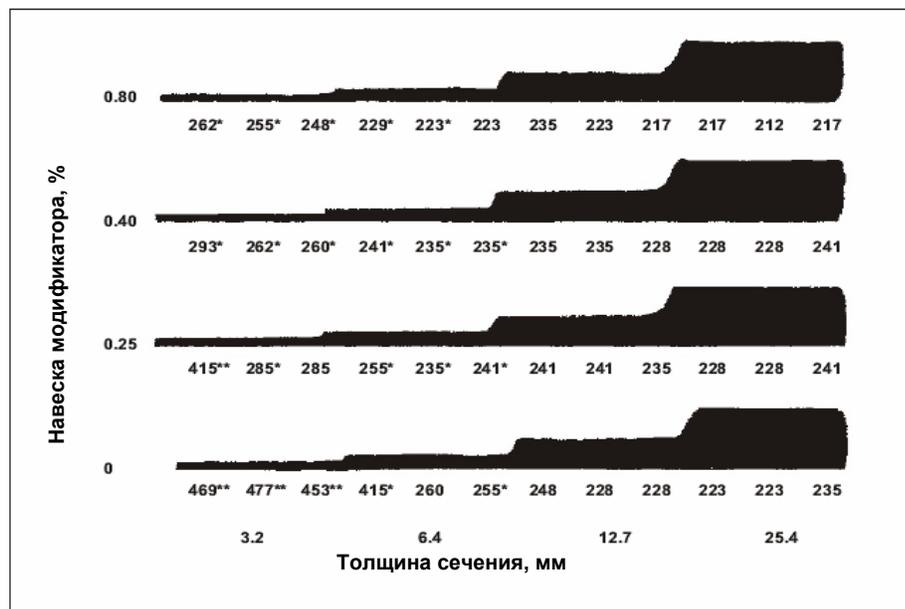
8.2 Модифицирование и обрабатываемость литья.

а) модифицирование повышает количество потенциальных центров кристаллизации графита, что обеспечивает образование включений графита при небольшом переохлаждении;

б) улучшенная механическая обрабатываемость литья достигается при помощи модифицирования, которое подавляет формирование твердой, не

поддающейся механической обработке, «белой» структуры чугуна.

Модифицирование также уменьшает чувствительность к толщине сечений отливки. В то время как немодифицированный чугун демонстрирует большие отклонения по твердости, модифицированный серый или высокопрочный чугун обладают более стабильными характеристиками по твердости в широком диапазоне толщины сечений отливок (см. рис. 11).



9. Модифицирование и склонность чугуна к усадке.

Кристаллизация «серого» чугуна характеризуется формированием «каркаса» из твердого слоя металла, состоящего из эвтектических ячеек, по границе раздела форма/металл с последующим ростом эвтектических ячеек вдоль продвигающегося фронта кристаллизации. Формирующийся графит полностью или частично компенсирует усадку жидкого чугуна, если он формируется внутри относительно твердой корки, что является свойством немодифицированного «серого» чугуна. Однако, при изменении характера кристаллизации удовлетворительные усадочные характеристики чугуна могут поменяться в худшую сторону, особенно если на границе раздела форма/металл не образуется твердая корка, оставляя, таким образом, форму открытой для воздействия ферростатического давления. В итоге, форма может дать осадку под воздействия ферростатического давления оставшейся жидкой фазы, и увеличенный объем полости литейной формы станет слишком большим для его компенсации выделившимся графитом в финальной стадии кристаллизации. Иногда усадка

может возникнуть как результат избыточного расширения формы, хотя геометрия формы так же окажет свое воздействие.

К сожалению, модифицирование меняет характер кристаллизации таким образом, что твердость «корки» снижается. Поэтому, объем навески модификатора не должен быть чрезмерно большим (эффект «избыточного модифицирования»), чтобы избежать усадки, но, в то же время, достаточным, чтобы гарантировать «серую» кристаллизацию. Тестовые образцы на рис. 12 показывают, что при одинаковой глубине отбела количество эвтектических ячеек будет меньше при использовании модификатора Superseed® вместо обычного ферросилиция. Меньшее количество эвтектических ячеек уменьшает ферростатическое давление на форму и помогает снизить тенденции к формированию усадочных дефектов.

Так как количество эвтектических ячеек в высокопрочном чугуне намного больше, чем в сером чугуне, то можно ожидать большую склонность ВЧ к усадке.

Интересно отметить, что модель кристаллизации ВЧ фактически сходна со схемой кристаллизации избыточно модифицированного серого чугуна.

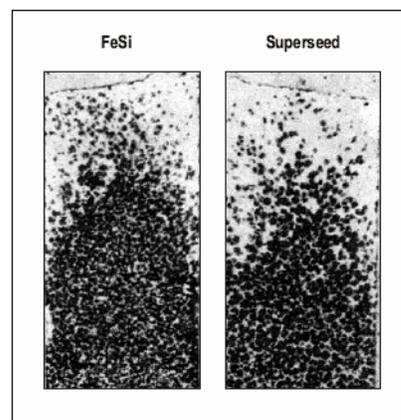


Рисунок 12. Сопоставление количества эвтектических ячеек в сечениях 5 мм при примерно одинаковой глубине отбела (источник BCIRA)

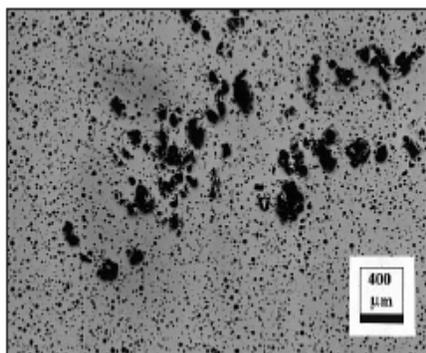
Модификатор Ultraseed® успешно зарекомендовал себя, обеспечивая образование новых центров кристаллизации графита в высокопрочных чугунах длительного времени выдержки, когда базовый чугун или чугун, модифицированный магнием, выдерживались продолжительное время перед вводом вторичного графитизирующего модификатора. Хорошо известно, что такое длительное время выдержки приводит к снижению восприимчивости чугуна к последующему графитизирующему модифицированию, следствием чего является образование

т.н. «мертвого» чугуна (чугуна, трудно поддающегося модифицированию). Модификатор Ultraseed® способствует восстановлению удовлетворительной эффективности процесса формирования центров кристаллизации графита из-за реакции серы и кислорода, входящих в состав модификатора и формирующих новые зародыши.

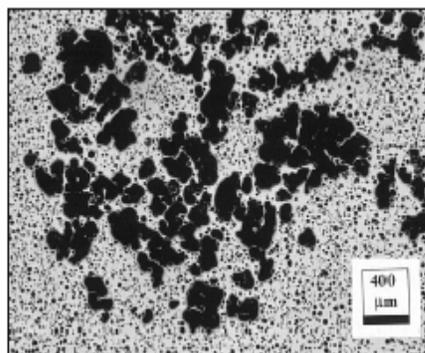
Благодаря высоко эффективному воздействию модификатора Ultraseed® на увеличение количества глобулярного графита и улучшение контроля за отбелом, было обнаружено, что при

применении данного модификатора склонность к формированию усадочных дефектов также снижается. Главным образом это характерно для типа усадки, часто возникающей в виде незначительной пористости в тепловых узлах сложных отливок, объем которой при использовании модификатора Ultraseed® эффективно уменьшается или, в ряде случаев, полностью устраняется. На рис. 13 представлен пример микроусадочной пористости, сведенной к минимуму с применением модификатора Ultraseed®.

Рисунок 13. Пример микроусадочной пористости в отливках из высокопрочного чугуна, сведенной к минимуму применением модификатора Ultraseed. (а) модификатор Ultraseed, (в) модификатор марганцево-циркониевого типа.



(a)



(b)

10. Компания «Elkem ASA» поможет решить Ваши проблемы.

Компания «Elkem ASA» провела исследования множества альтернативных модификаторов для того, чтобы разработать существующий на сегодня диапазон модификаторов, включающий широко известный модификатор Superseed®. Недавно в этот ряд были добавлены графитизирующие модификаторы Ultraseed® и Reseed®, и

разработка новых, более эффективных модификаторов продолжается. Для получения дальнейшей информации об ассортименте модификаторов компании «Elkem ASA» свяжитесь с нашим Московским представительством.

Многолетний успех модификаторов компании «Elkem ASA» на мировых рынках

подтверждает высокое качество этой продукции и гарантирует специалистам литейной промышленности широкие возможности для выбора марок модификаторов, максимально удовлетворяющих конкретным требованиям производств.

Список использованной литературы:

- 1) Skaland, T.: Ph.D Thesis, The Norwegian Inst. of Tech., 1992.
- 2) Engler, S.: Giesserei, techn.-wiss.Beih., 17(1965), p 169/202.
- 3) Moore, A.: Brit.Foundrym. 68 (1974) March, p 59/69
- 4) Patterson, V.H.: Foundry 100 (1972) June, p 68/71



Elkem ASA
Foundry Products Division
Hoffsveien 65B
P.O. Box 5211
Majorstua
N-0303, Oslo, Norway

Telephone : +47 22 45 01 00
Telefax : +47 22 45 01 52

**Официальный представитель в России
и странах СНГ**
Россия, 117218, Москва,
ул. Кржижановского, 14-3
А/я 148

Телефон: +7 (095) 232-20-82
Факс: +7 (095) 331-44-11
